

С. С. ПЕРЕВОЗНИКОВ, М. И. ИВАНОВСКАЯ, Л. С. ЦЫБУЛЬСКАЯ, Т. В. ГАЕВСКАЯ, И. И. АЗАРКО

## ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРЫ ЧЕРНЫХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ХИМИЧЕСКИМ ОКИСЛЕНИЕМ ПОКРЫТИЙ Ni–P

Исследована структура ультрачерных пленок, полученных в результате химической обработки электроосажденных покрытий Ni–P. Черную пленку снимали с поверхности покрытия с помощью ультразвуковой обработки в этиловом спирте. При данном способе съема черный порошок не содержит исходного покрытия Ni–P, обладающего ферромагнетизмом. В спектрах электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) черного порошка, записанных при 298 и 77 К, наблюдается широкий сигнал резонанса, отличный от сигнала от исходного покрытия Ni–P, величина  $g = 2,30\text{--}2,35$  характерна для спектра ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в октаэдрическом поле. Для снижения обменного взаимодействия ферромагнитного типа исследовались образцы, магниторазбавленные в немагнитной матрице  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В спектре образца с низкой концентрацией черного продукта на фоне интенсивного широкого сигнала наблюдаются узкие сигналы малой интенсивности: синглет с  $g = 2,055$  в случае записи спектра при 298 К и триплет с  $g_{\text{cp}} = 2,003$  при 77 К. Единичный сигнал обусловлен наличием ионов  $\text{Ni}^{2+}$ , но вызван двухквантовым переходом  $|-1\rangle \leftrightarrow |+1\rangle$ . Спектр триплетной формы можно рассматривать как сигнал парамагнитных центров с одним неспаренным электроном ( $S = 1/2$ ) и ядром со спином  $I = 1$  ( $^{14}\text{N}$ ). В соответствии с большой величиной расщепления  $A^{\text{N}}$  сверхтонкого взаимодействия наблюдаемый спектр может быть отнесен к конденсированным радикалам  $\bullet\text{NO}_2$ . Таким образом, параметры спектра ЭПР указывают на октаэдрическую координацию  $\text{Ni}^{2+}$  в черной пленке, характерную для  $\text{NiO}_x$  и фосфатов никеля. Разделение сигналов ЭПР  $\text{Ni}^{2+}$  в  $\text{NiO}_x$  и в фосфатах никеля невозможно по причине сходства симметрии кристаллических полей и магнитных свойств. Наличие азотсодержащих радикалов  $\bullet\text{NO}_2$  указывает на модифицирующее воздействие ионов  $\text{NO}_3^- / \text{NO}_2^-$  – на формирование микроструктуры черной пленки. Радикалы повышают стабильность аморфной структуры  $\text{NiO}_x$  и защищают ультрадисперсные частицы от агрегации.

**Ключевые слова:** ЭПР; ультрачерные поверхности;  $\text{NiO}$ ; радикалы  $\bullet\text{NO}_2$ .

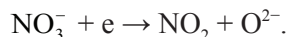
The investigation of the structure of ultrablack films produced by chemical treatment of electrodeposited Ni–P coatings has been provided. To study the structure of black layer the black film was pilled out from surface of coating by ultrasonic treatment in a small amount of alcohol. This way of black powder producing guarantees the absence of original ferromagnetic Ni–P coating in the sample. There is a broad resonance peak on EPR spectra of black sample obtained at 298 K and 77 K which is differ from peak of original Ni–P coating. The value of  $g = 2,30–2,35$  is agree with spectra of  $Ni^{2+}$  ions in octahedral arrangement. To reduce ferromagnetic exchange interaction black powder was diluted in nonmagnetic matrix of  $Al_2O_3$ . There are two sharp weak peaks against the background of broad strong resonance peak at the spectra of sample with low black powder content. These peaks are singlet with  $g = 2,055$  when spectrum was recorded at 298 K and triplet when spectrum was recorded at 77 K. The singlet is due to two quantum transition  $| -1 \rangle \leftrightarrow | +1 \rangle$  for  $Ni^{2+}$  ions. The triplet is a signal from paramagnetic species which has one unpaired electron and nucleus with spin  $I = 1$  ( $^{14}N$ ). This spectrum can be refer to condensed radicals accordingly with high value of splitting ( $A^N$ ) of hyperfine interaction. Thereby parameters of the spectra show that  $Ni^{2+}$  in ultrablack film has octahedral coordination which is typical for  $NiO_x$  and nickel phosphates. It is impossible to identify to which compound this signal belongs due to their similarity of crystal field symmetry and magnetic properties.  $\bullet NO_2$  radicals increase the stability of amorphous structure of  $NiO_x$  and protect superdispersed particles from aggregation.

**Key words:** EPR; ultrablack surfaces;  $NiO$ ;  $\bullet NO_2$  radicals.

При изготовлении оптических приборов для улучшения их разрешающей способности возникает необходимость в использовании покрытий черного цвета. Как известно [1], покрытия Ni–P с содержанием фосфора 3–7 ат. %, обработанные в растворах кислот, в настоящее время являются одними из самых черных. Для оптимизации процесса получения таких покрытий с высокой степенью черноты необходимо знание их химического и структурного состояния. Черный слой покрытия, как установлено ранее [2], является рентгеноаморфным, что затрудняет исследование его структуры. Для изучения его тонкой структуры и химического состава необходимо применение высокочувствительных спектральных методов. Среди наиболее устойчивых окисленных соединений никеля черный цвет имеют нестехиометрический оксид никеля  $NiO_x$  и  $NiOOH$ . Однако в кислой среде гидроксиоксид  $NiOOH$  нестабилен, поэтому весьма вероятно, что основной продукт, придающий черный цвет покрытию, – это оксид никеля, содержащий избыток кислорода [3, 4]. Избыточный кислород в оксиде концентрируется вблизи поверхности кристаллической решетки  $NiO$  и обычно имеет зеленый цвет, оксид  $NiO$  при окислении приобретает черный цвет. Таким образом, по-видимому, основным продуктом окисления покрытия Ni–P, окрашивающим его в черный цвет, является  $NiO_x$ . При этом можно предполагать частичное окисление  $Ni^{2+}$  с образованием  $Ni^{3+}$ , присутствующим в виде отдельных ионов в неупорядоченной решетке  $NiO_x$ .



Как индивидуальное соединение оксид  $Ni_2O_3$  не выделен. В условиях разработанной методики получения черных пленок окислителем покрытий Ni–P является азотная кислота:



Образующиеся частицы  $O^{2-}$  могут достраивать решетку  $NiO_x$ , а также существовать в продукте окисления в виде различных радикальных форм, в том числе и парамагнитных, обнаруживаемых методом ЭПР. Ионы  $Ni^{3+}$  при концентрации, превышающей их растворимость в  $NiO_x$ , из глубины структуры диффундируют к поверхности, чтобы сбалансировать избыточный отрицательный заряд, при этом на поверхности формируется неупорядоченная оксидная фаза  $NiO_x$  ( $x > 1$ ), а в объеме возникают катионные вакансии ( $V$ ). Состав продукта зависит от степени и глубины окисления покрытий Ni–P.

Можно ожидать, что интенсивность черной окраски будет зависеть как от микроструктуры пленок (пористости, морфологии поверхности и размеров частиц), так и от наличия дефектов в оксидной пленке – ионов  $Ni^{3+}$  и вакансий  $V$ . Кроме указанных точечных структурных дефектов образующаяся при окислении покрытий Ni–P черная пленка содержит фосфор и примеси реагентов, используемых для чернения никелевого покрытия. Черный цвет, как установлено, появляется только при окислительной обработке никелевых покрытий, содержащих фосфор [1]. Известно, что черный цвет имеет одна из модификаций фосфора с графитоподобной структурой. Однако при обработке в азотной кислоте происходит окисление фосфора, и для  $Ni^{2+}$  характерно образование разных по составу и структуре фосфатов никеля [5]. В процессе окисления покрытия Ni–P азотной кислотой может протекать реакция, которая записывается как



Фосфаты, склонные к образованию полифосфатных структур, способны затруднять миграцию ионов никеля и образование упорядоченной кристаллической решетки оксида никеля, что благоприятно сказывается на усилении окраски покрытия.

С учетом сказанного можно ожидать модифицирующее влияние на структуру черной оксидной пленки никеля фосфатных и нитратно-нитритных анионов и продуктов их химического превращения. Адсорбированные ионы  $NO_x^{n-}$  и продукты их превращения, как известно, также затрудняют кристаллизацию оксидов металлов при нагревании [6, 7].

Цель работы – изучение структурных особенностей черных покрытий, полученных химическим окислением покрытий Ni–P, установление природы парамагнитных продуктов окисления.

### Методика эксперимента

Покрытия Ni–P толщиной 30 мкм осаждали электрохимическим методом по разработанной ранее методике [1]. В результате химической обработки этих покрытий в 4,5 М растворе азотной кислоты были получены черные пленки толщиной 0,7 мкм. При этом использовался режим обработки, обеспечивающий достижение наиболее высокой степени черноты покрытия [1]. Спектры ЭПР записывали от исходного покрытия Ni–P, механически отделенного от подложки (образец 1, см. табл. 1), и от черной пленки, переведенной в порошок ультразвуковой обработкой ультрачерных покрытий в минимальном количестве этанола с последующим выпариванием и высушиванием осадка на роторном испарителе (образцы 2 и 3, см. табл. 1).

Сложность выявления парамагнитных центров (ПЦ) разной природы, в том числе и  $\text{Ni}^{3+}$  ( $3d^7$ ), в оксиде никеля состоит в том, что NiO является антиферромагнетиком при температуре записи спектров ЭПР (77–298 К) [4]. Его температура Нееля ( $T_N$ ) составляет 523 К. Для уменьшения диполь-дипольного взаимодействия между магнитными моментами ПЦ  $\text{Ni}^{2+}$  ( $3d^8$ ) и обменного взаимодействия спинов неспаренных электронов методом ЭПР необходимо изучать магниторазбавленные системы. Поэтому небольшое количество исследуемого образца измельченной пленки смешивали с ультрадисперсным порошком аморфного оксида алюминия, который, как было предварительно установлено, не дает сигналов ЭПР в выбранных условиях записи спектров. Спектры записывали от 0,05 г смеси, в которой исследуемого образца содержалось 0,003 5 г (образец 2) и 0,000 25 г (образец 3, см. табл. 1). Опыты показали, что такое распределение исследуемого образца черной пленки в немагнитной матрице ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) позволяет существенно снизить, но не полностью исключить обменное взаимодействие ферромагнитного типа. Появление широкой полосы магнитного резонанса в спектрах ЭПР образцов 2 и 3 не препятствует регистрации сигналов других ПЦ, присутствующих в образцах в небольшом количестве.

Спектры ЭПР записывали при 77 и 298 К на спектрометре Varian в X-диапазоне на частоте 9,35 ГГц при модуляции поля 25 кГц, амплитуде модуляции 1–4 Гс, мощности СВЧ 1–5 мВт (77 К) и 15 мВт (298 К). Чувствительность при указанных условиях записи спектров в цилиндрических кварцевых ампулах от порошка массой 0,05 г составляет  $10^{13}$  спин/г. Параметры g-тензора определяли относительно линий свертонкой структуры (СТС)  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{MnO}$ .

### Результаты эксперимента и их обсуждение

Параметры спектров ЭПР исследованных образцов приведены в табл. 1.

Никель является ферромагнетиком с температурой Кюри  $T_K = 631$  К. Покрытие Ni–P со структурой твердого раствора сохраняет ферромагнетизм, что находит отражение в спектрах ЭПР. В спектре такого покрытия ( $1,5 \cdot 10^{-4}$  г, образец 1) наблюдается интенсивный широкий сигнал ферромагнитного резонанса с параметрами:  $g_{\text{ср}} = 2,6$ , ширина  $\Delta B = 140$  мТл при 298 К и  $\Delta B = 220$ –240 мТл при 77 К (рис. 1, кривая 1, и рис. 2, кривая 1', см. табл. 1). При понижении температуры записи спектра с 298 до 77 К наблюдается значительное уширение сигнала и снижение его интенсивности, что характерно для ферромагнитного резонанса в упорядоченных магнитных структурах.

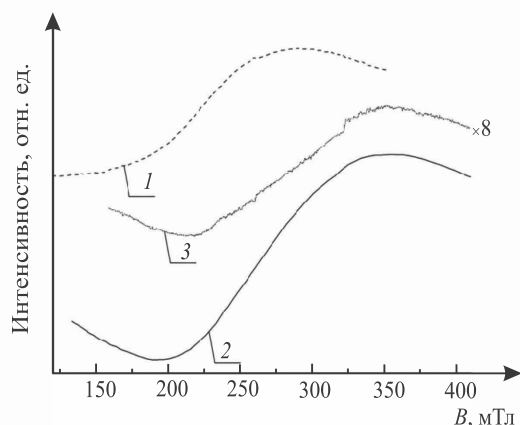


Рис. 1. Спектры ЭПР, записанные при 298 К:  
1 – образец 1 (покрытие Ni–P); 2 – образец 2 (черный порошок, диспергированный в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в соотношении 1 : 13);  
3 – образец 3 (черный порошок, диспергированный в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в соотношении 1 : 166)

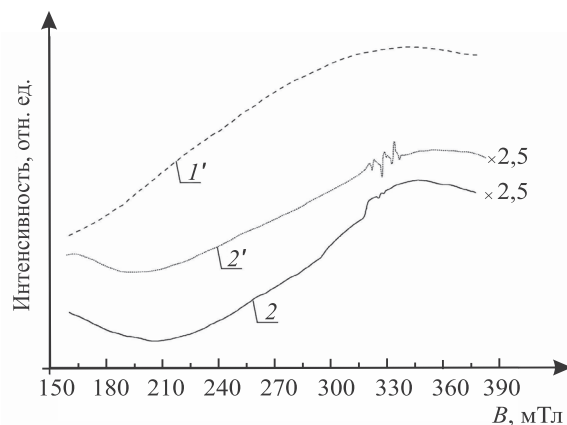


Рис. 2. Спектры ЭПР: 1' – образец 1 (покрытие Ni–P) при 77 К; 2 – образец 3 (черный порошок, диспергированный в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в соотношении 1 : 166) при 298 К; 2' – образец 3 (черный порошок, диспергированный в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в соотношении 1 : 166) при 77 К

В спектрах черного продукта окисления покрытия Ni-P после разбавления в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  наблюдаются широкие сигналы резонанса, однако их интенсивность и ширина  $\Delta B = 140\text{--}150$  мТл значительно ниже, чем в исходном покрытии, и максимумы их поглощения сдвинуты в сторону больших магнитных полей (см. рис. 1 и 2, табл. 1). Интенсивность сигналов и их ширина мало зависят от температуры записи спектров, что отличает их от сигнала ЭПР образца 1. Величина  $g = 2,30\text{--}2,35$  характерна для спектра ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в октаэдрическом поле. Подобный сигнал наблюдали ранее для  $\text{Ni}^{2+}$  в различных оксидных матрицах [8–17]. Ионы  $\text{Ni}^{2+}$  в октаэдрическом окружении дают очень широкие линии ЭПР, которые наблюдаются при 298 и 77 К.

Таблица 1

## Характеристика образцов, условия записи и параметры спектров ЭПР

№ образца	Характеристика образца	Масса, $m \times 10^4$ г	$T$ , К	$g$ -фактор	$\Delta B$ , мТл	Примечание
1	Покровие Ni-P	1,5	298 77	2,6 2,6	140 220–240	–
2	Черный порошок в $\text{Al}_2\text{O}_3$	*35	298	2,35	150	–
3	Черный порошок в $\text{Al}_2\text{O}_3$	*2,5	298 77	2,3 2,35	140 145	**Синглет $\text{Ni}^{2+}$ Триплет $\bullet\text{NO}_2$

\*Масса черного порошка. \*\* Переход  $|-1\rangle \leftrightarrow |+1\rangle \text{ Ni}^{2+}, 3d^8$  (окт).

В оксиде никеля ионы  $\text{Ni}^{2+}$  ( $3d^8$ ) находятся в октаэдрической координации, для них характерна электронная конфигурация  $(t_{2g})^6(e_g)^2$ . Следует отметить, что такая координация наиболее характерна для никеля(II), и структуру многих фосфатов никеля составляют октаэдры  $\text{NiO}_6$  [18]. В кристаллических полях октаэдрической симметрии нет возбужденных состояний, близких к основному. Степень искажения октаэдров  $\text{NiO}_6$  невелика. Широкий интенсивный сигнал  $\text{Ni}^{2+}$  вызван наложением переходов  $|-1\rangle \leftrightarrow |0\rangle$  и  $|0\rangle \leftrightarrow |+1\rangle$ . Для большинства ионов в состоянии  $3d^8$  тензор почти изотропен и равен

$$g_{zz} = g_e - 8\lambda/\Delta = g_{iso},$$

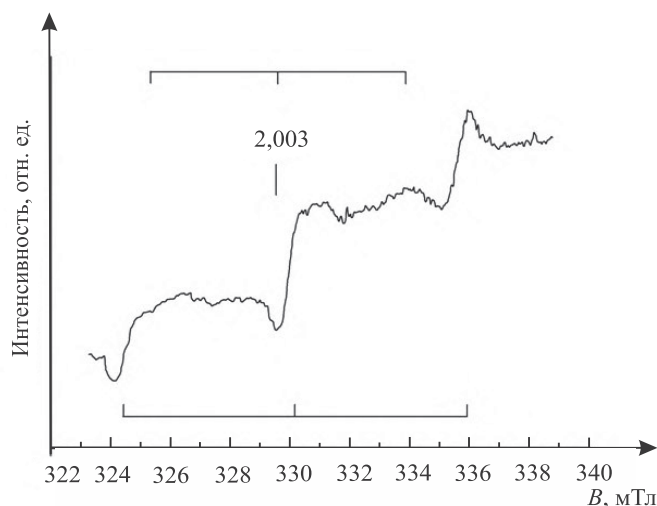
где  $\lambda$  – константа спин-орбитального взаимодействия;  $\Delta$  – энергия возбужденного состояния ( ${}^3T_{2g}$ ).

В большинстве экспериментальных работ параметр  $g$  центров  $\text{Ni}^{2+}$  лежит в пределах от 2,10 до 2,33 [11, с. 188–191]. Вычисленные значения изменяются от 2,162 до 2,245. Константа спин-орбитального взаимодействия для свободного иона никеля  $\lambda = -322 \text{ см}^{-1}$ . Для комплекса  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  величина энергии  $\Delta = 8500 \text{ см}^{-1}$ , поэтому получаем величину тензора  $g = 2,305$ .

Из данных оптической спектроскопии [18, 19] сделан вывод, что  $\text{NiO}$  и  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  имеют одинаковую силу кристаллического поля, поэтому различить сигналы  $\text{Ni}^{2+}$  в спектрах ЭПР этих соединений невозможно. Фосфаты никеля, так же как и оксид никеля, обладают антиферромагнетизмом. Высокая дисперсность исследуемого образца и аморфность структуры вызывают нарушение магнитной упорядоченности в  $\text{NiO}_x$  и фосфатах, что позволяет наблюдать, хотя и очень широкую, интенсивную линию спинового резонанса. По-видимому, вклад в наблюдаемую линию ферромагнитного резонанса частиц Ni-P, которые могут оставаться в покрытии при его неполном окислении, отсутствует или минимален относительно вклада  $\text{Ni}^{2+}$ , так как образцы 2 и 3 получены снятием преимущественно поверхностных слоев черной пленки, содержание Ni-P в которых невелико. Для разделения состояний  $\text{Ni}^{2+}$ , относящихся к  $\text{NiO}$  и  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  (и другим фосфатам), необходимо применение иных методов исследования, в частности рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, которая чувствительна к различию в ионности связи Ni-O в этих соединениях [20].

В нестехиометрическом оксиде никеля, полученном окислением никеля, можно ожидать присутствия  $\text{Ni}^{3+}$ . Однако на фоне интенсивного сигнала  $\text{Ni}^{2+}$  не удалось выявить сигнал  $\text{Ni}^{3+}$ , более интенсивная  $g_{\perp}$ -компонента которого в полях кубической симметрии имеет значение 2,17–2,18 [10; 11, с. 425–427]. В ультрадисперсных и рентгеноаморфных матрицах сигналы  $\text{Ni}^{3+}$  уширяются и могут не разрешаться. Они хорошо разрешаются при стабилизации ионов  $\text{Ni}^{3+}$  в кристаллических решетках, что происходит при прогреве. Таким образом, причиной отсутствия сигналов может быть не только очень низкая концентрация  $\text{Ni}^{3+}$  по сравнению с  $\text{Ni}^{2+}$ , но и аморфность структуры оксида никеля и неоднородность координационного окружения  $\text{Ni}^{3+}$ , что ведет к уширению сигналов ЭПР до бесконечности. При формировании на поверхности черной пленки неупорядоченного слоя  $\text{Ni}^{3+}(\text{O}^{2-})_n$  сигнал в спектрах ЭПР не будет регистрироваться.

В спектре образца 3 с низкой концентрацией черного продукта на фоне интенсивного широкого сигнала наблюдаются узкие сигналы малой интенсивности: синглет с  $g = 2,055$  в случае записи спектра при 298 К и триплет с  $g_{cp} = 2,003$  при 77 К (см. рис. 2). Триплетный сигнал наблюдается и в спектре ЭПР образца 2 при 77 К (рис. 3).

Рис. 3. Фрагмент спектра ЭПР образца 2 в области  $g = 2,003$ , записанного при 77 К

Единичный сигнал с  $g = 2,055$  малой интенсивности, регистрируемый в спектре ЭПР при 298 К, так же как и широкий сигнал, обусловлен наличием ионов  $\text{Ni}^{2+}$ , но вызван двухквантовым переходом  $|-1\rangle \leftrightarrow |+1\rangle$ , который реализуется при достаточно большой мощности СВЧ-излучения [21]. Этим объясняется появление сигнала при 298 К, когда мощность СВЧ-излучения в 3 раза больше, чем при 77 К.

Природное содержание единственного изотопа  $^{61}\text{Ni}$ , обладающего ядерным спином ( $I = 3/2$ ), составляет 1,25 % [21]. Поэтому в спектрах ЭПР  $\text{Ni}^{2+}$  СТС не выявляется.

Триплетный сигнал с  $g_{\text{cp}} = 2,003$ , наблюдаемый в спектрах черных продуктов окисления покрытий Ni-P при 77 К, регистрировали ранее в наноразмерных аморфных оксидах металлов ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ) при термическом разложении нитратов или гидроксидов с примесью  $\text{NO}_3^-$  или  $\text{NH}_4\text{OH}$  [6, 7, 22, 23]. Сигнал подобной формы относят к азотсодержащим радикалам, наличие которых способствует сохранению аморфной структуры в системе, затрудняет кристаллизацию оксида. Как правило, только после их термического удаления, которое имеет место при 500–600 °С, происходит кристаллизация оксида и укрупнение частиц [23].

Наблюдаемый спектр триплетной формы можно рассматривать как сигнал ПЦ с одним неспаренным электроном ( $S = 1/2$ ) и ядром со спином  $I = 1$  ( $^{14}\text{N}$ ). Спектр такого центра будет иметь три линии равной интенсивности с одинаковым расстоянием между ними (содержание  $^{14}\text{N}$  99,635 %). Его параметры:  $g = 2,0029$ ,  $A^{\text{N}} = 6,0 \pm 0,1$  мТл [6]. Величина расщепления ( $A^{\text{N}}$ ) сверхтонкого взаимодействия спина электрона со спином  $^{14}\text{N}$  зависит от степени делокализации неспаренной электронной плотности на ядре азота [11, с. 188–191; 24]. Среди описанных в литературе [13, 17, 24–27] радикалов и ион-радикалов типа  $\text{NO}_x$  наблюдаемый спектр ЭПР с указанной большой величиной параметра  $A^{\text{N}}$  может быть отнесен к конденсированным радикалам  $\bullet\text{NO}_2$ . Только у этого радикала имеет место сильное взаимодействие неспаренного электрона с магнитным моментом ядра атома  $^{14}\text{N}$ , поскольку электрон находится на  $2s$ -орбитали азота, а отношение  $2p/2s$  мало [24, 28]. Радикалы  $\bullet\text{NO}_2$  являются основными промежуточными продуктом разложения нитратов [15], поэтому их образование и стабилизация в продукте вполне ожидаемы в условиях эксперимента. В случае других ПЦ ( $\text{NO}_2^{2-}$ ,  $\text{NO}^{2-}$  и  $\text{NO}$ ) неспаренный электрон находится на  $\pi$ -орбитали (или  $2p$ -уровне), электронная плотность на ядре  $^{14}\text{N}$  при этом невелика и величина расщепления  $A^{\text{N}}$  составляет около 1,4 мТл в случае  $\text{NO}_2^{2-}$  [24, 28]. При адсорбции  $\text{NO}$  на  $\text{SnO}_2$  величина  $A^{\text{N}} = 2,9$  мТл,  $g_{\perp} = 2,003$ ,  $g_{\parallel} = 1,96$  [25].

При усилении спектра (см. рис. 3) становится наблюдаемым существенное искажение линий триплетного сигнала в области  $g \geq g_e$  и неодинаковая их интенсивность. Такое искажение формы линий при  $g \geq g_e$  и слабо разрешенные дополнительные линии могут быть вызваны наличием других ПЦ, например содержащих кислород, фосфор или те же радикалы  $\bullet\text{NO}_2$ , но с иной величиной расщепления, вызванной искажением симметрии окружения. В газовой фазе радикалы  $\bullet\text{NO}_2$  не обладают аксиальной симметрией. Но в конденсированной фазе сигнал этих радикалов может иметь аксиальную форму [24]. В случае аксиальной симметрии центра  $\bullet\text{NO}_2$  сигнал ЭПР имеет параметры:  $g_{\perp} = 1/2 (g_{xx} + g_{zz})$ ,  $g_{\parallel} = g_{yy}$ . С учетом сказанного наблюдаемый спектр ЭПР (см. рис. 2) можно рассматривать как состоящий из двух сигналов центров  $\bullet\text{NO}_2$ , различающихся симметрией окружения. Радикальный центр I с аксиальной формой сигнала (более интенсивный и с узкими линиями резонанса, кривая 2') имеет указанные выше параметры. Радикальный центр II (кривая 2) имеет сигнал с менее интенсивными и широкими линиями резонанса,  $g_{\parallel}$ -компонента которого может не разрешаться. Параметры центров приведены в табл. 2.



Параметры двух типов радикалов  $\bullet\text{NO}_2$  в черном покрытии

Радикал	g-тензор	$A_{\perp}^N$ , мТл
I	$g_{\perp}=2,002\ 9$ , $g_{\parallel}=1,994$	6,0
II	$g_{\perp}=2,001\ 5$	4,5

Наличие двух типов радикалов  $\bullet\text{NO}_2$  указывает на структурную неоднородность черной пленки. Известно, что  $\bullet\text{NO}_2$  может стабилизироваться в оксидах на ионах металла  $[\text{Ni}-(\text{NO}_2)]$  и на кислороде  $[\text{Ni}-\text{O}-(\text{NO}_2)]$  [13, 15, 17, 29–31]. Может иметь место ориентация адсорбированных частиц к поверхности атомами N или O [32]. Из данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии сделано заключение, что возможны линейная и угловая формы  $\text{NO}_x$ -адсорбции, различающиеся энергетически [21]. Учитывая существование разных способов стабилизации  $\text{NO}_2$  в оксидах, можно ожидать появления в спектрах ЭПР разной величины расщепления, так как электронная плотность на ядре азота в таких структурах будет неодинаковой. Однако могут существовать и другие несовершенства структуры  $\text{NiO}_x$ , которые приведут к появлению центров с неодинаковой координацией, например наличие в окружении отдельных радикалов  $\bullet\text{NO}_2$  ионов  $\text{Ni}^{3+}$  [10, 13, 15, 21, 33–36].

Сигналов фосфорсодержащих радикалов (например,  $\text{HPO}_2^-$ ) в спектре не наблюдается. При локализации электронной плотности на  $^{31}\text{P}$  ( $I = 1/2$ , 100 %) расщепление  $A^P$  составляет 49,4 мТл [11, 24]. Отсутствуют в спектрах и линии СТС от взаимодействия магнитных моментов неспаренных электронов (например,  $\bullet\text{NO}_2$ ) и ядер  $^{31}\text{P}$ . При образовании фосфатов никеля переменного состава тонкая структура в спектрах ЭПР не может быть выявлена.

Таким образом, методом ЭПР в черной пленке, сформированной окислением покрытий Ni–P, подтверждено образование ионов  $\text{Ni}^{2+}$ , при этом другие окисленные состояния никеля ( $\text{Ni}^{3+}$  и  $\text{Ni}^+$ ) не обнаружены. Параметры спектра ЭПР указывают на октаэдрическую координацию  $\text{Ni}^{2+}$  в черной пленке, которая характерна для  $\text{NiO}_x$  и фосфатов никеля. По причине сходства симметрии кристаллических полей и магнитных свойств невозможно разделить сигналы ЭПР  $\text{Ni}^{2+}$  в  $\text{NiO}_x$  и в фосфатах никеля при совместном их присутствии в черной пленке. Наличие азотсодержащих радикалов  $\bullet\text{NO}_2$  свидетельствует о модифицирующем воздействии ионов  $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$  на формирование микроструктуры черной пленки при окислении покрытий Ni–P в растворе  $\text{HNO}_3$ . Радикалы повышают стабильность аморфной структуры  $\text{NiO}_x$  и защищают ультрадисперсные частицы от агрегации. Парамагнитные частицы на основе фосфора и серы, а также кислородные центры в черном покрытии не обнаружены.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Brown R. J. C., Brewer P. J., Milton M. J. T. The physical and chemical properties of electrodeless nickel-phosphorus alloys and low reflectance nickel-phosphorus black surfaces // J. Mater. Chem. 2002. Vol. 12. P. 2749–2754.
2. Wang Y. F., Fu W. G., Feng M., Cao X. W. Investigation of the structure and the physical properties of nickel-phosphorus ultra-black surfaces // Appl. Phys. A. 2008. Vol. 90. P. 549–553.
3. Кнунянц И. Л. Химическая энциклопедия : в 5 т. М., 1998. Т. 3. С. 471–486.
4. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения : в 2 ч. М., 1988. Ч. 2. С. 128–147.
5. Wierzbicka M., Malecki A. The detailed mechanism of oxidation of Ni–P alloys // J. Therm. Anal. Cal. 1999. Vol. 55. P. 981–987.
6. Gurlo A., Ivanovskaya M., Pfau A., Weimar U., Göpel W. Sol-Gel Prepared  $\text{In}_2\text{O}_3$  Thin Films // Thin Solid Films. 1997. Vol. 307. P. 288–293.
7. Кравчук Л. С., Уголев И. И., Козлов Н. С., Потапович А. К., Герасимова Л. В. Текстуры и парамагнитные свойства аморфного оксида алюминия // React. Kinet. Catal. Lett. 1984. Vol. 25. P. 55–58.
8. Gonzalez-Calbert J. M., Vallet-Regi M., Sayagues M. J., Sanchez R. D., Causa M. T. EPR and Magnetization of  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  // J. Mater. Res. 1994. Vol. 9, № 1. P. 176–179.
9. Слинкин А. А. Применение метода ферромагнитного резонанса в исследовании гетерогенных катализаторов // Успехи химии. 1968. Т. 37, № 11. С. 1521–1528.
10. Faughnan B. W. Photochromism in Transition-Metal-Doped  $\text{SrTiO}_3$  // Phys. Rev. B. 1971. Vol. 4, № 10. P. 3623–3636.
11. Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М., 1970.
12. Stoyanova R., Zhecheva E. New data on Chemical Delithiation of  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$  ( $0,6 < x < 1$ ) // J. Solid State Chem. 1994. Vol. 108. P. 211–218.
13. Султанов А. С., Талипов Г. Ш., Иноят Н. Ш., Татарский В. П., Самигов К. А. Изучение окисных алюмоникельмолибденовых катализаторов методом ЭПР // Кинетика и катализ. 1971. Т. 12, вып. 5. С. 1259–1263.
14. Михейкин И. Д., Жидомиров Г. М., Казанский В. В. Изучение методами электронного парамагнитного резонанса и оптической спектроскопии мест локализации катионов переходных металлов в синтетических цеолитах // Успехи химии. 1974. Т. 41, № 5. С. 909–939.
15. Дулов А. И., Слинкин А. А., Абрамова Л. А. Физико-химические свойства и активность катализаторов  $\text{NiO-MgO}$  // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 5. С. 979–986.
16. Швеиц В. А. Применение ЭПР и УФ-спектроскопии к исследованию координационно ненасыщенных ионов переходных элементов на поверхности катализаторов // Успехи химии. 1986. Т. 55, № 3. С. 427–449.

17. Крылов О. В., Киселев В. Ф. Адсорбция и катализ на переходных металлах и оксидах. М., 1976. С. 288.
18. Констант З. Ф., Диндуне А. П. Фосфаты двухвалентных металлов. Рига, 1987. С. 122–141.
19. Santaro R. P., Newnham R. E. Antiferromagnetism in  $\text{LiFePO}_4$  // Acta Crystallogr. 1967. Vol. 22, № 3. P. 344–347.
20. Бриггс Д., Сих М. П. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. М., 1987. С. 107.
21. Верц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. М., 1975. С. 305–320.
22. Исмаилов Э. Г., Максимов Н. Г., Ануфриенко В. Ф. Изучение методом ЭПР окислов азота, стабилизированных в  $\text{TiO}_2$  // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. № 5. С. 272–276.
23. Ivanovskaya M. Ceramic and Film Metaloxide Sensors Obtained by Sol-Gel Method: Structural Features and Gas-Sensitive Properties // Electron Technology. 2000. Vol. 33. P. 108–112.
24. Эткинс П., Саймонс М. Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов. М., 1970. С. 310.
25. Mizokawa Y., Nakamura S. ESR Study of the Oxygen, Hydrogen and Nitrogen Oxide on Tin Dioxide // Jpn. J. Appl. Phys. 1974. Vol. 2. P. 253–256.
26. Iyengar R. D., Subba Rao V. V. Electron spin resonance of nitrogen dioxide ( $\text{NO}_2$ ) adsorbed on zinc oxide // J. Am. Chem. Soc. 1968. Vol. 90, № 12. P. 3267–3269.
27. Iyengar R. D., Kellerman R. ESR studies on the role of ammonia in promoting radical species in precipitated titanium dioxide // J. of Colloid and Interface Science. 1971. Vol. 35, № 3. P. 424–433.
28. Грей Г. Электроны и химическая связь. М., 1967. С. 234.
29. Крылов О. В. Проблемы химической физики гетерогенного катализа // Успехи химии. 1991. Vol. 60, № 9. P. 1841–1874.
30. Ларионов С. В. Некоторые новые тенденции в химии координационных соединений металлов с нитроксильными радикалами // Изв. СОАН СССР. Сер. хим. 1990. № 3. P. 34–39.
31. Ferm P. M., Budde F., Hamza A. V., Jakubith S., Ertl G., Weide D., Andresen P., Freund H. J. UV-laser-induced photodesorption of NO from NiO // Surface Sci. Let. 1989. Vol. 218, № 2/3. P. 409.
32. Ильичев А. Н., Ухарский А. А., Мартышак В. А. Взаимодействие смеси  $\text{NO} + \text{O}_2$  с цеолитом Cu/ZSM-5 по данным ЭПР и ИК-спектроскопии *in situ* // Кинетика и катализ. 1997. Т. 38, № 3. С. 425–431.
33. Bogdanov P., Ivanovskaya M., Comini E., Faglia G., Sberveglieri G. Effect of Nickel Ions on Sensitivity of  $\text{In}_2\text{O}_3$  Thin Film Sensors to  $\text{NO}_2$  // Sensors and Actuators B. 1999. Vol. 57. P. 153–158.
34. Ivanovskaya M., Bogdanov P., Faglia G., Sberveglieri G. The Features of Thin Film and Ceramic Sensors for the Detection of CO and  $\text{NO}_2$  // Sensors and Actuators B. 2000. Vol. 68. P. 344–350.
35. Елев И. В., Перлин А. Н., Шмелев Б. Н., Казанский В. Б. Исследование методом ЭПР взаимодействия поверхностных ионов  $\text{Ni}^+$ , полученных фотовосстановлением, с различными лигандами // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23, № 4. С. 936–939.
36. Волькенштейн Ф. Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М., 1987. С. 432.

Поступила в редакцию 13.03.2014.

**Сергей Сергеевич Перевозников** – младший научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок Научно-исследовательского института физико-химических проблем БГУ.

**Мария Ивановна Ивановская** – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок Научно-исследовательского института физико-химических проблем БГУ.

**Людмила Сергеевна Цыбульская** – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок Научно-исследовательского института физико-химических проблем БГУ.

**Татьяна Васильевна Гаевская** – кандидат химических наук, заведующая лабораторией химии тонких пленок Научно-исследовательского института физико-химических проблем БГУ.

**Игорь Иосифович Азарко** – кандидат физико-математических наук, заведующий НИЛ физики и техники полупроводников кафедры физики полупроводников и нанoeлектроники.